

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 847**

51 Int. Cl.:

C23C 22/83 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014 PCT/IB2014/001103**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2014 WO14167416**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014 E 14766193 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3004419**

54 Título: **Recubrimiento y composición sol-gel resistente a la corrosión curable al ambiente y proceso para su elaboración**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201313832833

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.04.2018

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**KRAMER, KIRK y
SALET, LISA, K.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 664 847 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recubrimiento y composición sol-gel resistente a la corrosión curable al ambiente y proceso para su elaboración

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un recubrimiento de superficie sol-gel curado al horno o curado al ambiente que imparte resistencia a la corrosión a una composición de recubrimiento sol-gel curable al horno o curable al ambiente y a un proceso para fabricar y usar la composición de recubrimiento sol-gel.

2. Antecedentes del estado de la técnica

15 Los recubrimientos sol-gel se han usado como recubrimientos de conversión para aluminio y otros sustratos metálicos tales como sustratos ferrosos y de zinc. Un uso particular de recubrimientos sol-gel ha sido en la industria aeroespacial. Por ejemplo, los recubrimientos sol-gel se han aplicado a sustratos particulares de esa industria, tales como aleaciones de aluminio y titanio, como un promotor de adhesión entre el sustrato subyacente y una imprimación de pintura, tal como una imprimación epoxi. Además de ser un promotor de adhesión, los recubrimientos sol-gel pueden proporcionar una buena resistencia a la corrosión, particularmente en sustratos de aluminio, cuando el recubrimiento se hornea.

25 Los sistemas típicos de horneado sol-gel son de 100° Celsius a 250° Celsius. Sin embargo, cuando el recubrimiento sol-gel se usa en aeronaves, los recubrimientos sol-gel típicos no son particularmente adecuados ya que no se considera ventajoso exponer sustratos de aeronaves a las temperaturas necesarias para lograr el horneado. Los mismos recubrimientos sol-gel que tienen buena resistencia a la corrosión a altas temperaturas de horneado tienden a no funcionar bien cuando se curan en condiciones ambientales, tales como a temperatura ambiente, que es la temperatura preferida para curar una composición utilizada en el exterior de una aeronave. Cada uno de los documentos WO2006/137663 A1, WO00/74451 A1, WO2011/156438 A1 divulga una composición orgánica acuosa sol-gel para recubrir un componente metálico para impartir resistencia a la corrosión. Además, cada uno de los documentos WO2006/137663 A1, WO2011/156438 A1 divulga una composición orgánica acuosa de recubrimiento sol-gel curable a baja temperatura para tratar superficies metálicas.

35 De acuerdo con esto, sería ventajoso proporcionar un recubrimiento sol-gel que pueda tener una resistencia favorable a la corrosión cuando se cura a temperaturas inferiores a 100° Celsius y, preferiblemente, alrededor de la temperatura ambiente. Además, también sería deseable si tal recubrimiento tuviera un buen comportamiento de resistencia a la corrosión a temperaturas de curado elevadas.

SUMARIO DE LA INVENCION

40 Se ha encontrado que las composiciones acuosas sol-gel que contienen ácido, acetato de metal, epoxi silano y aminosilano en los intervalos de concentración especificados como se definen en la reivindicación 1 proporcionan recubrimientos sol-gel que pueden tener una resistencia favorable a la corrosión cuando se curan a temperaturas inferiores a 100° Celsius, tal como la temperatura ambiente.

45 La composición sol-gel de la invención comprende 1,75-8,0 por ciento en peso de ácido, 1,5-8,0 por ciento en peso de acetato de metal, 8-40 por ciento en peso de epoxi silano, 2 a 10 por ciento en peso de aminosilano, 35-90 por ciento en peso de agua y 0-1 por ciento en peso de agente tensioactivo. En otra realización, la composición sol-gel comprende 2-4,0 por ciento en peso de ácido, 1,75-4,0 por ciento en peso de acetato de metal, 8-20 por ciento en peso de epoxi silano, 2-5 por ciento en peso de aminosilano, 65-88 por ciento en peso de agua y 0-0,25 por ciento en peso de tensioactivo. A menos que se indique lo contrario, estos y otros porcentajes en peso se basan en activos.

55 En una realización preferida, la presente invención comprende una composición sol-gel que comprende ácido acético glacial, acetato de metal, glicidoxipropil trimetoxi silano, N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, agua y opcionalmente un tensioactivo. En esta realización, el acetato de metal puede ser acetato de zirconio, acetato de magnesio o una combinación de los mismos. En esta realización, la composición sol-gel comprende 1,75-8,0 por ciento en peso de ácido acético glacial, 1,5-8,0 por ciento en peso de acetato de metal, 8-40 por ciento en peso de un epoxi silano, tal como glicidoxipropil trimetoxi silano, 2-10 por ciento en peso de aminosilano, tal como aminopropil trimetoxisilano, 35-90 por ciento en peso de agua, y 0-1 por ciento en peso de agente tensioactivo. En otra realización, la composición sol-gel comprende 2-4,0 por ciento en peso de ácido acético glacial, 1,75-4,0 por ciento en peso de acetato de metal, 8-20 por ciento en peso de un epoxi silano, 2-5 por ciento en peso de aminosilano, 65-88 por ciento en peso de agua y 0-0,25 por ciento en peso de tensioactivo.

65 La composición acuosa sol-gel de la invención para recubrir sustratos metálicos, tal como de aluminio y sus aleaciones, comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

ES 2 664 847 T3

Componente	Porcentaje en peso
Ácido	1,75 a 8,0
Acetato de metal (sólidos)	1,5 a 8,0
Epoxi silano	8,0 a 40,0
Aminosilano	2,0 a 10
Agua	35,0 a 80
Tensioactivo	0 a 1,0

De acuerdo con varias otras realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, en la que la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

5

Componente	Porcentaje en peso
Ácido	2,0 a 4,0
Acetato de metal (sólidos)	1,75 a 4,0
Epoxi silano	8,0 a 20,0
Aminosilano	2,0 a 5,0
Agua	65,0 a 80
Tensioactivo	0 a 0,25

De acuerdo con diversas realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, tal como aluminio y sus aleaciones, en la que la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

10

Componente	Porcentaje en peso
Ácido acético glacial	1,75 a 8,0
Acetato de zirconio (sólidos)	1,5 a 8,0
Glicidoxipropil trimetoxi silano	8,0 a 40,0
Aminopropil trimetoxisilano	2,0 a 10,0
Agua	35,0 a 80
Tensioactivo	0 a 1,0

De acuerdo con varias otras realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, en la que la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

15

Componente	Porcentaje en peso
Ácido acético glacial	2,0 a 4,0
Acetato de zirconio (sólidos)	1,75 a 4,0
Glicidoxipropil trimetoxi silano	8,0 a 20,0
Aminopropil trimetoxisilano	2,0 a 5,0
Agua	65,0 a 80
Tensioactivo	0 a 0,25

ES 2 664 847 T3

De acuerdo con diversas realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, tal como aluminio y sus aleaciones, en donde la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

Componente	Porcentaje en peso
Ácido acético glacial	1,75 a 8,0
Acetato de magnesio (sólidos)	1,5 a 8,0
Glicidoxipropil trimetoxi silano	8,0 a 40,0
Aminopropil trimetoxisilano	2,0 a 10,0
Agua	35,0 a 80
Tensioactivo	0 a 1,0

5 De acuerdo con varias otras realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, en la que la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

Componente	Porcentaje en peso
Ácido acético glacial	2,0 a 4,0
Acetato de magnesio (sólidos)	1,75 a 4,0
Glicidoxipropil trimetoxi silano	8,0 a 20,0
Aminopropil trimetoxisilano	2,0 a 5,0
Agua	65,0 a 80
Tensioactivo	0 a 0,25

10 De acuerdo con otra realización, la composición de recubrimiento puede proporcionar opcionalmente un disolvente, particularmente para ayudar a la fluidez y humectabilidad. En esta realización, la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

Componente	Porcentaje en peso
Ácido	1,5 a 8,0
Acetato de metal (sólidos)	1,5 a 8,0
Epoxi silano	8,0 a 40,0
Aminosilano	2,0 a 10,0
Agua	35,0 a 80
Tensioactivo	0 a 0,25
Disolvente	3,0 a 25,0

15 De acuerdo con diversas realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, tal como aluminio y sus aleaciones, en donde la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

Componente	Porcentaje en peso
Ácido	2,0 a 4,0
Acetato de metal (sólidos)	1,75 a 4,0
Epoxi silano	8,0 a 20,0
Aminosilano	2,0 a 5,0

Componente	Porcentaje en peso
Agua	55,0 a 80
Tensioactivo	0 a 1,0
Disolvente	6,0 a 12,0

Las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar sobre cualquier superficie adecuada, tal como metales y materiales compuestos, de cualquier forma adecuada. En al menos una realización, la composición recubierta se aplica por atomización sobre sustratos de aluminio. Generalmente, la composición de recubrimiento se prepara combinando el agua con el ácido, el acetato de metal, el disolvente y, opcionalmente, con un agente tensioactivo y luego, dentro de 15 a 60 minutos de uso, se añaden los silanos para permitir la hidrólisis de los silanos para empezar. Las composiciones de recubrimiento se dejan secar al aire a temperatura ambiente. Puede emplearse cualquier espesor de recubrimiento adecuado, sin embargo, se ha encontrado que los espesores de recubrimiento de 0,6 a 2,5 micrómetros han funcionado particularmente bien.

Varias realizaciones de la presente invención incluyen composiciones de trabajo para uso directo en el recubrimiento de metales, así como concentrados, a partir de los cuales tales composiciones de trabajo se pueden preparar por dilución con agua y/o mezcla con otros concentrados químicamente distintos. Varias realizaciones de la presente invención también incluyen procesos para tratar metales con una composición de acuerdo con la invención, y pueden incluir etapas adicionales que son convencionales en sí mismas, tales como enjuague, recubrimiento de conversión y/o pintura o algún proceso similar de recubrimiento que coloque en su lugar un aglutinante orgánico que contenga un recubrimiento protector sobre la superficie metálica tratada de acuerdo con una realización más estrecha de la invención. Los artículos de fabricación que incluyen superficies tratadas de acuerdo con un proceso de la invención también están dentro del alcance de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN O REALIZACIONES PREFERIDAS

Ahora se hará referencia en forma detallada a las composiciones, realizaciones y métodos actualmente preferidos de la presente invención, que constituyen los mejores modos de llevar a cabo la invención actualmente conocidos por los inventores. Sin embargo, debe entenderse que las realizaciones descritas son meramente a modo de ejemplo de la invención que pueden incorporarse en diversas formas y formas alternativas. Por lo tanto, los detalles específicos revelados en este documento no deben interpretarse como limitantes, sino simplemente como una base representativa para cualquier reivindicación posterior y/o como una base representativa para enseñar a un experto en la técnica a emplear de diversas maneras la presente invención.

Excepto en los ejemplos, o cuando se indique expresamente lo contrario, todas las cantidades numéricas en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso deben entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente" al describir el alcance más amplio de la invención. Salvo que se indique expresamente lo contrario, todos los porcentajes en peso de este documento deben entenderse basados en porcentajes de sólidos. La práctica dentro de los límites numéricos establecidos es generalmente preferida. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario: porcentaje, "partes de", y los valores de proporción son en peso; la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuada o preferida para un propósito dado en relación con la invención implica que las mezclas de cualesquiera dos o más de los miembros del grupo o clase son igualmente adecuadas o preferidas; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción, y no excluye necesariamente las interacciones químicas entre los constituyentes de una mezcla una vez mezclada; la especificación de materiales en forma iónica implica la presencia de contraiones suficientes para producir neutralidad eléctrica para la composición como un todo, y cualquier contraión así especificado implícitamente debe seleccionarse preferiblemente entre otros constituyentes especificados explícitamente en forma iónica, en la medida de lo posible; de lo contrario, tales contraiones se pueden seleccionar libremente, excepto para evitar contraiones que actúen de manera adversa a los objetos de la invención; el término "mol" significa "gramos por mol", "mol" y sus variaciones se pueden aplicar aquí a especies iónicas o cualquier otra especie química con números definidos y tipos de átomos, así como a sustancias químicas con moléculas convencionales bien definidas; la primera definición de un acrónimo u otra abreviatura se aplica a todos los usos posteriores de la misma abreviatura y aplica, haciendo los cambios necesarios, a las variaciones gramaticales normales de la abreviatura definida inicialmente; y, a menos que se indique expresamente lo contrario, la medición de una propiedad se determina mediante la misma técnica que la referenciada anteriormente o posteriormente para la misma propiedad.

La presente invención comprende una composición sol-gel que comprende ácido, acetato de metal, epoxi silano, aminosilano, agua y opcionalmente un tensioactivo, en la que la composición sol-gel comprende 1,75-8,0 por ciento en peso de ácido, 1,5-8,0 por ciento en peso de acetato de metal, 8-40 por ciento en peso de epoxi silano, 2-10 por ciento en peso de aminosilano, 35-90 por ciento en peso de agua, y 0-1 por ciento en peso de agente tensioactivo. En otra realización, la composición sol-gel comprende 2-4,0 por ciento en peso de ácido, 1,75-4,0 por ciento en peso

ES 2 664 847 T3

de acetato de metal, 8-20 por ciento en peso de epoxi silano, 2-5 por ciento en peso de aminosilano, 65-88 por ciento en peso de agua y 0-0,25 por ciento en peso de tensioactivo.

5 En al menos una realización, el pH de la composición es de 2,5 a 5, en otras realizaciones de 3 a 4, y en otras realizaciones adicionales, de 3,2 a 3,5.

10 Se puede usar cualquier ácido adecuado. En al menos una realización, se prefiere el ácido acético glacial. En otras realizaciones, se pueden usar ácido fluorozircónico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y combinaciones de los mismos, además de, o en lugar de, ácido acético glacial.

15 Se puede usar cualquier acetato de metal adecuado. En al menos una realización, se ha encontrado que los acetatos metálicos que tienen un número de oxidación igual a o mayor que 2 son particularmente adecuados. En una realización particularmente preferida, el acetato de metal es acetato de zirconio o acetato de magnesio, sin embargo, debe entenderse que podrían usarse acetatos de otros metales, tales como cobalto, cromo, manganeso y litio.

20 En al menos una realización, el epoxi silano y el aminosilano se proporcionan en una relación en peso de 2:1 a 8:1, en otra realización de 3:1 a 6:1, en otra realización más de 3,5:1 a 4,5:1. Se cree que los epoxi silanos y aminosilanos polifuncionales, tales como epoxi silanos que tienen 1 o más grupos epoxi por molécula y aminosilanos que tienen 2 o más grupos amino por molécula, proporcionan los mejores resultados, sin embargo, los silanos monofuncionales también proporcionarán resultados aceptables. En al menos una realización, se usan dialcoxisilanos, y en otra realización se usan dialcoxisilanos. Se cree que los grupos epoxi y los grupos amino del epoxi silano y aminosilano reaccionarán primero con los silanos y luego se condensarán para formar una película o recubrimiento que tiene una cadena principal relativamente estrecha. Esto da como resultado un recubrimiento que es relativamente no permeable al agua, que luego da como resultado un recubrimiento relativamente resistente a la corrosión.

25 Se puede usar cualquier epoxi silano adecuado. En al menos ciertas realizaciones, se ha encontrado que los epoxi silanos que son hidrolizables a temperatura ambiente son particularmente adecuados.

30 Aunque se puede usar cualquier epoxi silano adecuado, los ejemplos de aquellos adecuados incluyen, pero no se limitan a, glicidoximetiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrihiidroxisilano, 3-glicidoxipropildimetilhidroxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrihiidroxisilano, 3-glicidoxipropildimetoximetilsilano, 3-glicidoxipropildimetilmetoxisilano, 3-glicidoxipropiltributoxisilano, 1,3-bis(glicidoxipropil)tetrametildisiloxano, 1,3-bis(glicidoxipropil)tetrametoxidisiloxano, 1,3-bis(glicidoxipropil)-1,3-dimetil-1,3-dimetoxidisiloxano, 2,3-epoxipropil-trimetoxisilano, 3,4-epoxibutilo-trimetoxisilano, 6,7-epoxiheptiltrimetoxisilano, 9,10-epoxideciltrimetoxisilano, 1,3-bis(2,3-epoxipropil)tetrametoxidisiloxano, 1,3-bis(6,7-epoxiheptil)tetrametoxidisiloxano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y similares.

40 Se puede usar cualquier aminosilano adecuado. En al menos ciertas realizaciones, se ha encontrado que los aminosilanos que son hidrolizables a temperatura ambiente son particularmente adecuados. En al menos una realización, el aminosilano es un aminosilano multifuncional tal como silanos que tienen 2 o más grupos amino por molécula.

45 Aunque se puede utilizar cualquier aminosilano adecuado, ejemplos de aminosilanos adecuados incluyen, pero no se limitan a, la monoamina funcional 3-aminopropiltrihiidroxisilano, y 3-aminopropiltrimetoxisilano, la diamina funcional (que contiene tanto función amina secundaria como terciaria) 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano (también denominada "DAMO"), y la función amina secundaria n-butilaminopropiltrimetoxisilano, y n-etilaminoisobutiltrimetoxisilano.

50 Debe entenderse que otros componentes convencionales sol-gel, tales como disolventes, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, estabilizadores UV, extendedores, plastificantes y pigmentos como se conocen en la técnica, pueden incluirse en la composición.

55 Aunque se puede usar cualquier disolvente adecuado, se ha encontrado en al menos ciertas realizaciones que el etilenglicol monobutil éter es un disolvente particularmente adecuado. Otros disolventes adecuados incluyen aquellos que han encontrado una utilidad particular en las tecnologías de recubrimiento de base acuosa. Los ejemplos de otros disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes, tales como metanol y etanol, glicoles, tales como dipropilenglicol y otros glicol éteres, tales como propilenglicol monobutil éter y dipropilenglicol monobutil éter.

60 En una realización preferida, la presente invención comprende una composición sol-gel que comprende ácido acético glacial, acetato de metal, glicidoxipropil trimetoxi silano, 2-aminoetil-3-aminopropil trimetoxi silano, agua y opcionalmente un tensioactivo. En esta realización, el acetato de metal es acetato de zirconio, acetato de magnesio o una combinación de los mismos. En esta realización, la composición sol-gel comprende 1,75-8,0 por ciento en peso de ácido acético glacial, 1,5-8,0 por ciento en peso de acetato de metal, 8-40 por ciento en peso de un epoxi

5 silano, tal como glicoxipropil trimetoxi silano, 2,0-10 por ciento en peso de aminosilano, tal como 2-aminoetil-3-aminopropil trimetoxi silano, 35-90 por ciento en peso de agua, y 0-1 por ciento en peso de agente tensioactivo. En otra realización, la composición sol-gel comprende 2-4,0 por ciento en peso de ácido acético glacial, 1,75-4,0 por ciento en peso de acetato de metal, 8-20 por ciento en peso de un epoxi silano, 2,0-5 por ciento en peso de aminosilano, 65-88 por ciento en peso de agua y 0-0,25 por ciento en peso de tensioactivo.

La composición acuosa sol-gel de la invención para recubrir sustratos metálicos, tal como de aluminio y sus aleaciones, comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

Componente	Porcentaje en peso
Ácido	1,75 a 8,0
Acetato de metal (sólidos)	1,5 a 8,0
Epoxi silano	8,0 a 40,0
Aminosilano	2,0 a 10
Agua	35,0 a 80
Tensioactivo	0 a 1,0

10 De acuerdo con varias otras realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, en la que la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

Componente	Porcentaje en peso
Ácido	2,0 a 4,0
Acetato de metal (sólidos)	1,75 a 4,0
Epoxi silano	8,0 a 20,0
Aminosilano	2,0 a 5,0
Agua	65,0 a 80
Tensioactivo	0 a 0,25

15 De acuerdo con diversas realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, tal como aluminio y sus aleaciones, en donde la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

Componente	Porcentaje en peso
Ácido acético glacial	1,75 a 8,0
Acetato de zirconio (sólidos)	1,5 a 8,0
Glicidoxipropil trimetoxi silano	8,0 a 40,0
N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano	2,0 a 10
Agua	35,0 a 80
Tensioactivo	0 a 1,0

20 De acuerdo con varias otras realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, en la que la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

Componente	Porcentaje en peso
Ácido acético glacial	2,0 a 4,0
Acetato de zirconio (sólidos)	1,75 a 4,0

Componente	Porcentaje en peso
Glicidoxipropil trimetoxi silano	8,0 a 20,0
N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano	2,0 a 5,0
Agua	65,0 a 80
Tensioactivo	0 a 0,25

De acuerdo con diversas realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, tal como aluminio y sus aleaciones, en donde la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

5

Componente	Porcentaje en peso
Ácido acético glacial	1,75 a 8,0
Acetato de magnesio (sólidos)	1,5 a 8,0
Glicidoxipropil trimetoxi silano	8,0 a 40,0
N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano	2,0 a 10,0
Agua	35,0 a 80
Tensioactivo	0 a 1,0

De acuerdo con varias otras realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, en la que la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

10

Componente	Porcentaje en peso
Ácido acético glacial	2,0 a 4,0
Acetato de magnesio (sólidos)	1,75 a 4,0
Glicidoxipropil trimetoxi silano	8,0 a 20,0
N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano	2,0 a 5,0
Agua	65,0 a 80
Tensioactivo	0 a 0,25

De acuerdo con otra realización, la composición de recubrimiento puede proporcionar opcionalmente un disolvente, particularmente para ayudar a la fluidez y humectabilidad. En esta realización, la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

15

Componente	Porcentaje en peso
Ácido	1,5 a 8,0
Acetato de metal (sólidos)	1,5 a 8,0
Epoxi silano	8,0 a 40,0
Aminosilano	2,0 a 10,0
Agua	35,0 a 80
Tensioactivo	0 a 0,25
Disolvente	0 a 40,0

De acuerdo con otra realización más, la composición de recubrimiento puede proporcionar opcionalmente un disolvente, particularmente para ayudar a la fluidez y humectabilidad. En esta realización, la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

20

Componente	Porcentaje en peso
Ácido	2,0 a 4,0
Acetato de metal (sólidos)	1,75 a 4,0
Epoxi silano	8,0 a 20,0
Aminosilano	2,0 a 5,0
Agua	55,0 a 80
Tensioactivo	0 a 0,25
Disolvente	5,0 a 15,0

De acuerdo con diversas realizaciones de la invención, hay una composición acuosa para recubrir sustratos metálicos, tal como aluminio y sus aleaciones, en donde la composición acuosa comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, y más preferiblemente consiste en:

5

Componente	Porcentaje en peso
Ácido acético glacial	2,0 a 4,0
Acetato de magnesio (sólidos)	1,75 a 4,0
Glicidoxipropil trimetoxi silano	8,0 a 20,0
N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano	2,0 a 5,0
Agua	55,0 a 80
Tensioactivo	0 a 1,0
Disolvente	6,0 a 12,0

10

15

Las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar de cualquier forma adecuada sobre cualquier superficie metálica adecuada en cualquier forma adecuada. En al menos una realización, la composición de recubrimiento se aplica por atomización sobre sustratos de aluminio. En otra realización, la composición de recubrimiento se aplica por atomización sobre un recubrimiento resistente a la corrosión sobre un sustrato metálico. En esta realización, se ha encontrado que la composición de recubrimiento es particularmente efectiva como un sellado para recubrimientos resistentes a la corrosión de óxido metálico sobre sustratos de aleación de aluminio. En esta realización, aunque se puede usar cualquier óxido metálico adecuado, se prefieren óxidos metálicos de Ti, Zr, Si, Al, Ge y B, siendo algo más preferidos, Ti, Zr, Al y Si, y los más preferidos Ti y Zr. Se ha encontrado que el uso de la composición de recubrimiento como un sello para aleaciones recubiertas de óxido (resistentes a la corrosión) es particularmente eficaz para aumentar la resistencia a la corrosión del sustrato subyacente, particularmente sustratos de aleaciones de aluminio que contienen cobre, tales como AA2024-T3.

20

25

La composición de recubrimiento se puede preparar de cualquier forma adecuada. En una realización, la composición de recubrimiento puede prepararse generalmente combinando el agua con el ácido con el acetato de metal y opcionalmente con un tensioactivo y luego dentro de 15 a 60 minutos de uso, los silanos se agregan para permitir la reacción de los grupos amino con los grupos epoxi y la hidrólisis de los silanos para comenzar. Las composiciones de recubrimiento se dejan secar al aire a temperatura ambiente. Puede emplearse cualquier espesor de recubrimiento adecuado, sin embargo, se ha encontrado que los espesores de recubrimiento de 0,6 a 2,5 micrómetros han funcionado particularmente bien.

30

35

En una realización particular, la composición sol-gel se proporciona como un producto de 2 componentes (2K). La primera parte (Parte A) está compuesta por la mayoría de la fórmula, incluidos el ácido y el acetato de metal. La segunda parte (Parte B) comprende los silanos y opcionalmente cualquier componente que no afecte negativamente a la estabilidad de la Parte B, por ejemplo, aquellos que no causan hidrólisis de silano. Estas dos partes se mantienen separadas hasta justo antes de la aplicación. Al mezclar, el epoxi reacciona con el amino y el silano comienza la hidrólisis y la mezcla se aplica al sustrato. En al menos otra realización, la composición sol-gel se proporciona como un producto de 3 componentes (3K) con la primera parte (Parte A) que comprende la mayor parte de la fórmula, incluyendo el ácido y el acetato de metal, la segunda parte (Parte B) que comprende el epoxi silano, y la tercera parte (Parte C) que comprende el aminosilano para mantener los silanos separados y para ayudar a evitar que el epoxi y el amino reaccionen prematuramente.

En una realización, la fórmula general en peso en gramos es:

Parte A	Agua desionizada	70,23
	Ácido acético glacial	2,71
	Tensioactivo	0,042
	Acetato de zirconio (aquí se pueden utilizar diferentes acetatos de metal tales como Zr o Mg)	10,43
Parte B	Glicidoxipropil trimetoxi silano	13,20
	N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano	3,40

El siguiente es un ejemplo de un proceso para elaborar la Parte A:

1. Adicionar el agua a un recipiente limpio e iniciar la agitación
2. Adicionar ácido acético glacial y mezclar durante 5 minutos
3. Adicionar tensioactivo y mezclar durante 5 minutos
4. Adicionar acetato de zirconio y mezclar durante 15 minutos

El orden de adición no es crítico en este producto. Sin embargo, en una realización, se prefiere que el ácido se agregue al agua en lugar de al revés.

En el caso del acetato de magnesio, se debe añadir al agua para que se disuelva (es una materia prima sólida).

La Parte B se puede adicionar a la Parte A y mezclar. Una vez que el producto se mezcle, se le debe permitir un tiempo de inducción de 30 minutos, mezclarlo nuevamente y luego usarlo.

A continuación, se muestran realizaciones particularmente preferidas de fórmulas sol-gel normalizadas a 100 gramos de peso total de la fórmula o porción de metal.

Parte A	Peso (g)	Peso %
Agua desionizada	70,23	70,22
Ácido acético glacial	2,71	2,71
Tensioactivo	0,042	0,04
Acetato de zirconio (aproximadamente 25% de sólidos en una solución a base de agua)	10,43	10,43
Parte B		
Glicidoxipropil trimetoxi silano	13,20	13,20
N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano	3,40	3,40
Total	100,012	100

La práctica de la presente invención se puede apreciar adicionalmente mediante la consideración de los siguientes ejemplos de trabajo no limitativos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se preparó una mezcla madre de la parte A sol-gel con los siguientes componentes en las siguientes cantidades:

Componente	% en peso
Agua desionizada	84,2
Solución de hidróxido de acetato de zirconio (solución al 25%)	12,5
Ácido acético glacial	3,25
Tensioactivo	0,05
Total-Parte A	100%

Luego, las muestras se elaboraron de la siguiente manera:

	Componente de la muestra (gramos)			
	Muestra madre	GLYMO	DAMO	Total
178A	41,7	8,3	0	50
178B	41,7	7,5	0,8	50
178C	41,7	7,1	1,2	50
178D	41,7	6,2	2,1	50
178E	41,7	5,8	2,5	50
178F	41,7	5,4	2,9	50
		GLYMO/DAMO		
178G	41,7	8,3		50
178H	41,7	8,3		50

ES 2 664 847 T3

El componente GLYMO/DAMO en las muestras 178G y 178H se proporcionaron como 6,6 gramos de GLYMO y 1,7 gramos de DAMO y se mezclaron previamente una semana antes de la combinación con la muestra madre. La muestra 178H también incluyó 0,8 gramos en n-propanol. Las muestras 178A y 178B no están de acuerdo con la invención.

5 Se prepararon paneles limpiando paneles AA2024-T3 con Turco 6849 (concentración del 20%, a 54,4°C (130°F), durante 10 minutos) y desoxidando con Deoxalume 2310 (concentración del 15%, temperatura ambiente durante 5 minutos). Las muestras se elaboraron aproximadamente 30 minutos antes del uso, para mantener el "tiempo de inducción" igual, y para permitir que comenzara la reacción del epoxi y los aminoácidos y la hidrólisis de los silanos.

10 Después de 30 minutos, el recubrimiento se aplicó con una botella de atomización sobre los paneles y se dejó secar al aire en condiciones ambientales (aproximadamente 22,77°C (73°F)) durante 7 días.

15 La muestra se sometió a 168 horas de atomización con sal de acuerdo con la norma ASTM B 117 y se calificó sobre el porcentaje total de corrosión. Las muestras que tienen GLYMO y DAMO tienen buena protección contra la corrosión.

Muestra	Panel 1	Panel 2
178A	100% de corrosión	100% de corrosión
178B	10 hoyos	10 hoyos
178C	5 hoyos	3 hoyos
178D	5 hoyos	3 hoyos
178E	0 hoyos	0 hoyos
178F	10 hoyos	12 hoyos
178G	1 hoyos	0 hoyos
178H	0 hoyos	0 hoyos

20 Las muestras de Sol-gel 178A-178H parecían proporcionar un recubrimiento sobre paneles AA2024-T3. Se realizaron pruebas de atomización de sal similares durante 336 horas con buenos resultados. Se cree que también se encontrarían buenos resultados después de las pruebas de atomización de sal de 1.000 horas.

Los paneles recubiertos con sol-gel parecían proporcionar protección contra la corrosión hasta al menos 500 horas de atomización de sal. Esto está en exceso en cuanto a qué óxido metálico lo hace solo sin un sello sol-gel.

REIVINDICACIONES

1. Una composición sol-gel orgánica acuosa para recubrir un componente metálico que comprende:

Componente	Porcentaje en peso
Ácido	1,75 a 8
Acetato de metal	1,5 a 8
Epoxi silano	8 a 40
Aminosilano	2 a 10
Agua	35 a 80
Tensioactivo	0 a 1

5

2. La composición de la reivindicación 1 que comprende:

Componente	Porcentaje en peso
Ácido	2 a 4
Acetato de metal	1,75 a 4
Epoxi silano	8 a 20
Aminosilano	2 a 5
Agua	55 a 80
Tensioactivo	0 a 0,25

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el ácido comprende ácido acético glacial.

10

4. La composición de la reivindicación 3, en la que el epoxi silano comprende glicidoxipropil trimetoxi silano.

5. La composición de la reivindicación 4, en la que el aminosilano comprende N-2-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxisilano.

15

6. La composición de la reivindicación 1, en la que el pH de la composición está entre 2,5 y 5.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición se puede atomizar contra un sustrato metálico para formar un recubrimiento de 0,6 a 2,5 micrómetros de espesor sobre el sustrato.

20

8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el acetato de metal comprende acetato de zirconio, acetato de magnesio o una combinación de los mismos.

9. Un método para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico, comprendiendo el método:

25

proporcionar una composición sol-gel orgánica acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8; depositar la composición sobre un sustrato de aleación de aluminio; y

permitir que la composición se seque para formar un recubrimiento sol-gel sobre el sustrato.

30

10. El método de la reivindicación 9, en el que el sustrato comprende aluminio y cobre y tiene un recubrimiento de óxido metálico sobre el mismo, el recubrimiento sol-gel está dispuesto sobre el recubrimiento de óxido metálico en un espesor de 0,6 a 2,5 micrómetros para formar un sello sobre el recubrimiento de óxido, y la etapa de depositar la composición comprende atomizar la composición sobre el recubrimiento de óxido.

35

11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el recubrimiento de óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en óxido de zirconio, óxido de titanio y combinaciones de los mismos.